

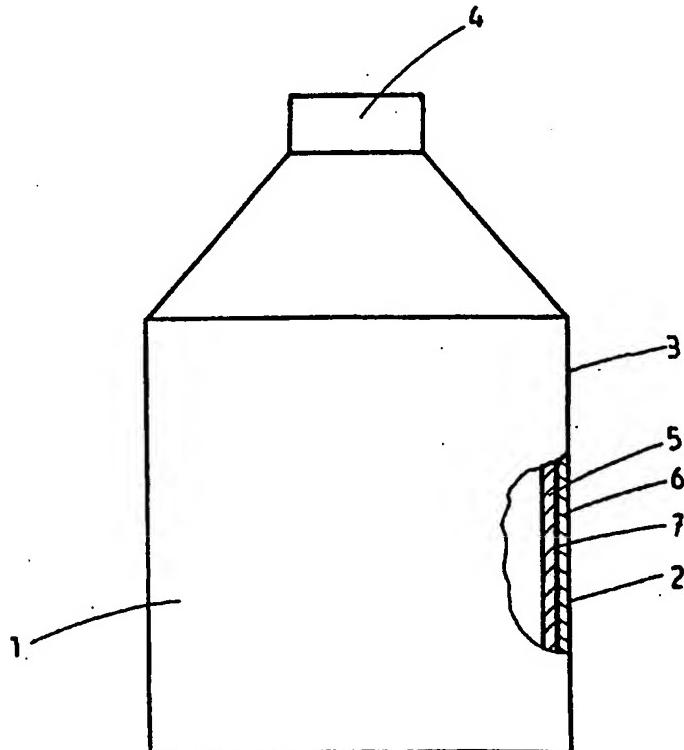
PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 49/22, B32B 27/36, B65D 1/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29805 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 1995 (09.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01541		(81) Bestimmungsstaaten: SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. April 1995 (24.04.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(30) Prioritätsdaten: P 44 15 549.2 3. Mai 1994 (03.05.94) DE		
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).		
(72) Erfinder: SCHNEIDER, Johannes; Zum Sonnenbach 1, D-41366 Schwalmtal (DE). MEHL, Dietholf; Marschallstrasse 32, D-40477 Düsseldorf (DE). STÖFFLER, Albert; Niklausstrasse 39, D-40589 Düsseldorf (DE). HOLLENBERG, Detlef; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE).		
<p>(54) Title: CONTAINER (54) Bezeichnung: BEHÄLTER (57) Abstract The proposed plastic container (1) is produced by an extrusion blowing process from a double-layer tube. The aim of the invention is to improve the tube, which consists of an inner layer (5) of glycol-modified polyethylene terephthalate (PETG), an outer layer (6) of polyethylene (PE) or polypropylene (PP) and an intermediate adhesive (7). The improvement is achieved by the use as adhesive of an anhydride-modified polyolefin, especially polyethylene-propylene or polybutylene.</p> <p>(57) Zusammenfassung Ein Behälter (1) aus Kunststoff, welcher durch ein Extrusions-blasverfahren aus einem zweischichtigen Schlauch gebildet ist, wobei der Schlauch von einer PETG (mit Glycol modifiziertes Polyethylenterephthalat)-Innenschicht (5) und einer PE oder PP (Polyethylen oder Polypropylen)-Aussenschicht (6) mit einem dazwischen befindlichen Haftvermittler (7) gebildet ist, soll verbessert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass der Haftvermittler ein anhydrid modifiziertes Polyolefin, insbesondere Polyethylenpolypropylen oder Polybutylen, ist.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Behälter"

Die Erfindung betrifft einen Behälter aus Kunststoff, welcher durch ein Extrusionsblasverfahren aus einem zweischichtigen Schlauch gebildet ist, wobei der Schlauch von einer PETG (mit Glycol modifiziertes Polyethylen-terephthalat)-Innenschicht und einer PE oder PP (Polyethylen oder Polypropylen)-Außenschicht mit einem dazwischen befindlichen Haftvermittler gebildet ist.

Behälter aus Kunststoff als Verpackungsmaterial für flüssige Reinigungsmittel, Körperpflegemittel oder dergleichen sind bekannt, z. B. aus DE-PS 25 28 954 oder DE 37 44 639 A1. Diese aus einem zweischichtigen thermoplastischen Kunststoff extrudierten Behälter, deren Außenfläche besonders glänzend ist, während die Innenschicht z. B. eingefärbt werden kann, weisen vor allem gute Präsentationseigenschaften auf. Von Nachteil bei diesem Behälter ist, daß bei bestimmten Produkten Produktwirkstoffe, z. B. Pigmente, in das Behältermaterial aus Polyethylen einwandern, welche dann im Produkt fehlen und die Produkteigenschaften verschlechtern.

Grundsätzlich sind auch Behälter, die ausschließlich aus PETG bestehen, bekannt, bei welchen das Problem des Einwanderns von Produktwirkstoffen in den Behälter nicht besteht. Allerdings weist PETG sehr schlechte Wasserdampfsperreigenschaften auf, so daß sich die Behälter stark einziehen, was nicht tolerierbar ist.

Ein gattungsgemäßer Behälter ist aus der US-A-4,846,359 bekannt. Bei Versuchen mit Haartönungsmittel ist nun festgestellt worden, daß sich bei Verwendung von für die Verbindung von PE- bzw. PP-Schichten mit PETG-Schichten bekannten Haftvermittlern die PETG-Innenschicht ablöst und damit der durch den zweischichtigen Aufbau gewünschte Effekt, nämlich einen Behälter zu schaffen, welcher einerseits eine ausreichende Wasserdampfsperre aufweist und andererseits das Auswandern von Produktwirkstoffen in die

...

- 2 -

Behälterwandung verhindert, nicht mehr gegeben ist. Es wird vermutet, daß für dieses Ablösen der PETG-Innenschicht in Haartönungsmittel enthaltene Tenside und/oder Emulgatoren verantwortlich sind.

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, einen verbesserten Behälter aus Kunststoff zu schaffen, welcher einerseits eine ausreichende Wasserdampfsperre aufweist und andererseits das Auswandern von Produktwirkstoffen in die Behälterwandung verhindert.

Diese Aufgabe wird mit einem Behälter der eingangs bezeichneten Art erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß der Haftvermittler ein anhydrid modifiziertes Polyolefin, insbesondere Polyethylenpolypropylen oder Polybutylen ist.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß sich unter Verwendung eines solchen Haftvermittlers die beiden beschriebenen thermoplastischen Kunststoffe gut und dauerhaft - auch unter Einwirkung von tensid- und/oder emulgatorhaltigen Haartönungsmitteln - miteinander verbinden lassen und zu einem PETG-PE- bzw. PP-Schlauch ausgestaltet werden können. Hierzu werden die beiden Kunststoffe aus zwei Extrudern durch Schlitzdüsen, die in einer Ringdüse angeordnet sind, hindurchgequetscht, wobei gleichzeitig durch eine dritte Schlitzdüse der Haftvermittler hindurchgequetscht wird. Die durch Einblasen von Luft gebildete zweischichtige Flasche weist durch die außen liegende PE- bzw. PP-Schicht eine gute Wasserdampfsperre auf, die PETG-Innenschicht verhindert das Auswandern des Produktwirkstoffes. Durch die Auswahl des geeigneten Haftvermittlers werden die verschiedenen Kunststoffe dauerhaft und fest miteinander verbunden und die Barriereeigenschaften der beiden Kunststoffschichten insgesamt erhöht.

Geeignete Haftvermittler sind Polymere, die sowohl mit Polyolefinen wie Polyethylen als auch mit Polyester wie Polyethylenglycolterephthalat (PET) verträglich sind. Geeignete Haftvermittler sind anhydrid modifizierte Polyolefine, z. B. anhydrid modifiziertes Polyethylenpolypropylen oder Polybutylen. Besonders geeignet sind Copolymeren aus den genannten Olefinen und Maleinsäureanhydrid.

Als besonders geeignet hat sich ein Haftvermittler des Typs Admer SE 800

- 3 -

der Firma Mitsui Petrochemical Ind., Ltd. Tokyo, Japan herausgestellt, mit dem es auf überraschende Weise besonders gut gelingt, diese beiden Thermoplaste dauerhaft und fest miteinander zu verbinden.

Insbesondere auch unter der Einwirkung von tensid- und/oder emulgatorhaltigen Haartönungsmitteln bleiben bei flaschenförmigen Behältern die PETG-Innenschicht und die PE- bzw. PP-Außenschicht mit Hilfe eines erfindungsgemäßen Haftvermittlers dauerhaft und fest miteinander verbunden, so daß die gewünschten Effekte - eine ausreichende Wasserdampfsperre einerseits und eine Barriereeigenschaft gegen das Auswandern von Produktwirkstoffen andererseits - dauerhaft erhalten bleibt.

Die Behälterinnenschicht besteht bevorzugt aus Kodar^R PETG Copolyester 6763 der Firma Eastman Chemical Products, Inc., Kingsport, Tennessee, USA, beschrieben beispielsweise in der Firmenpublikation, Publikations Nr. MB-82A, Oktober 1983.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in

Fig. 1 in schematischer Darstellung teilweise im Schnitt einen erfindungsgemäßen Behälter und

Fig. 2 ein vergrößertes Detail der Fig. 1.

Ein Behälter 1 in Flaschenform für ein flüssiges Produkt, z. B. ein Haarpflegemittel, insbesondere ein tensid- und/oder emulgatorhaltiges Haartönungsmittel, weist eine Wandung 2, deren Außenfläche mit 3 bezeichnet ist, und eine Öffnung 4 auf. Die Wandung 2 besteht aus einer inneren Schicht 5 und einer äußeren Schicht 6. Dabei ist die innere Schicht 5 aus PETG (mit Glycol modifiziertes Polyethylenterephthalat) und die äußere Schicht aus PE (Polyethylen) oder PP (Polypropylen) gebildet. Zwischen beiden Schichten 5 und 6 befindet sich ein Haftvermittler 7, beispielsweise Admer SE 800 der Firma Mitsui Petrochemical Ind., Ltd. Tokyo, Japan, der aus einem

- 4 -

anhydrid modifizierten Polyolefin besteht.

Der Behälter 1 wird durch ein Extrusionsblasverfahren aus einem durch Coextrusion der beiden Polymere (PETG und PE bzw. PP) hergestellten Schlauch unter Einschluß des Haftvermittlers 7 gebildet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Behälter aus Kunststoff, welcher durch ein Extrusionsblasverfahren aus einem zweischichtigen Schlauch gebildet ist, wobei der Schlauch von einer PETG (mit Glycol modifiziertes Polyethylenterephthalat)-Innenschicht und einer PE oder PP (Polyethylen oder Polypropylen)-Außenbeschichtung mit einem dazwischen befindlichen Haftvermittler gebildet ist,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Haftvermittler ein anhydrid modifiziertes Polyolefin, insbesondere Polyethylenpolypropylen oder Polybutylen ist.
2. Behälter nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Innenschicht aus PETG 6763 mit einem mittleren numerischen Molekulargewicht (MU) von etwa 26.000 besteht.

1/1

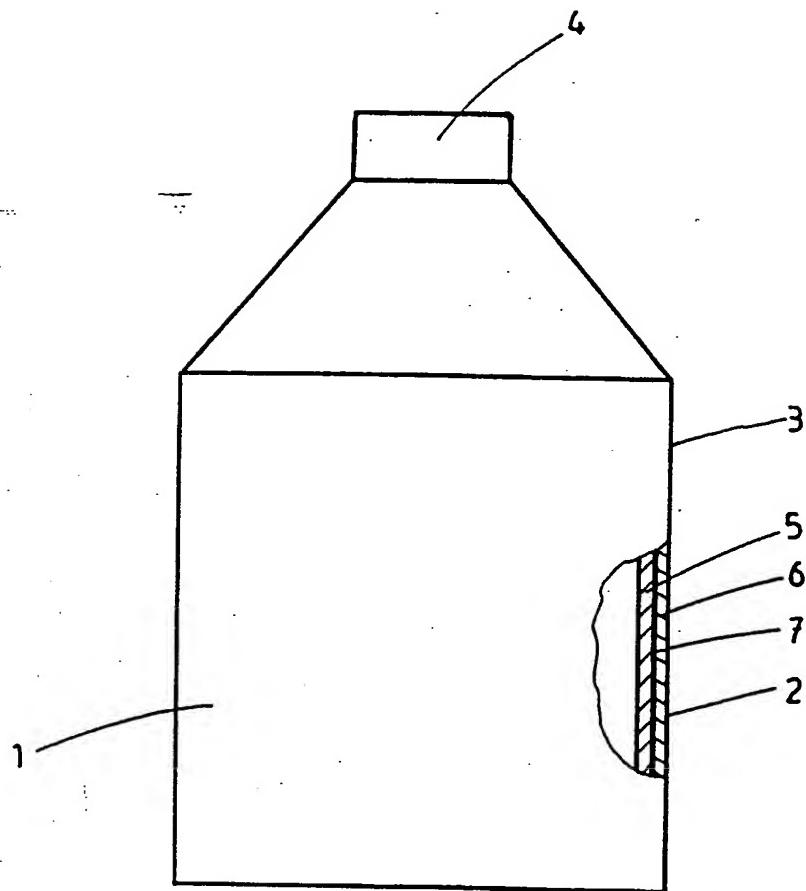


FIG.1

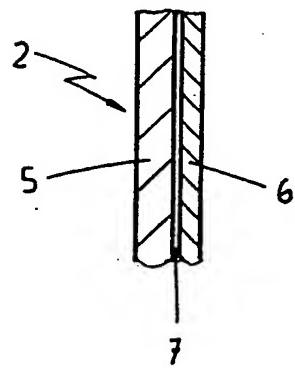


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 95/01541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B29C49/22 B32B27/36 B65D1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 365 266 (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 25 April 1990 see page 2, line 40 - line 46 example 8, to compare example 5	1,2
Y	US,A,4 846 359 (BAIRD JAMES C ET AL) 11 July 1989 cited in the application see column 2, line 54 - column 3, line 19 ---	1,2
Y	WO,A,89 08556 (EASTMAN KODAK CO) 21 September 1989 see page 9, line 19 - line 31; claims 1-3 ---	1,2 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search

27 June 1995

Date of mailing of the international search report

26.07.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 95/01541

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 84-156105 & JP,A,59 083 651 (SUMITOMO BAKELITE KK) , 15 May 1984 see abstract</p> <p>---</p>	1,2
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8902 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 89-013317 & JP,A,63 290 742 (DAINIPPON INK CHEM KK) , 28 November 1988 see abstract</p> <p>---</p>	1,2
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 85-168469 & JP,A,60 097 849 (MITSUBISHI CHEM IND KK) , 31 May 1985 see abstract</p> <p>-----</p>	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01541

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0365266	25-04-90	JP-A-	2107437	19-04-90
		US-A-	5073420	17-12-91
		US-A-	5238718	24-08-93
US-A-4846359	11-07-89	GB-A-	2211165	28-06-89
WO-A-8908556	21-09-89	US-A-	4939009	03-07-90
		AU-A-	3216489	05-10-89
		CA-A-	1305037	14-07-92
		EP-A,B	0404803	02-01-91
		JP-T-	3503992	05-09-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01541

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C49/22 B32B27/36 B65D1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 365 266 (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 25.April 1990 siehe Seite 2, Zeile 40 - Zeile 46 Beispiel 8, Vergleichbeispiel 5 ----	1,2
Y	US,A,4 846 359 (BAIRD JAMES C ET AL) 11.Juli 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 19 ----	1,2
Y	WO,A,89 08556 (EASTMAN KODAK CO) 21.September 1989 siehe Seite 9, Zeile 19 - Zeile 31; Ansprüche 1-3 ----	1,2 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

*3

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.Juni 1995

26.07.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01541

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 84-156105 & JP,A,59 083 651 (SUMITOMO BAKELITE KK) , 15.Mai 1984 siehe Zusammenfassung ----	1,2
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8902 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 89-013317 & JP,A,63 290 742 (DAINIPPON INK CHEM KK) , 28.November 1988 siehe Zusammenfassung ----	1,2
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 85-168469 & JP,A,60 097 849 (MITSUBISHI CHEM IND KK) , 31.Mai 1985 siehe Zusammenfassung -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01541

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0365266	25-04-90	JP-A-	2107437	19-04-90
		US-A-	5073420	17-12-91
		US-A-	5238718	24-08-93
US-A-4846359	11-07-89	GB-A-	2211165	28-06-89
WO-A-8908556	21-09-89	US-A-	4939009	03-07-90
		AU-A-	3216489	05-10-89
		CA-A-	1305037	14-07-92
		EP-A, B	0404803	02-01-91
		JP-T-	3503992	05-09-91